PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07C 67/48, 67/02, 69/52, C11C 3/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/00234

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

3. Januar 1997 (03.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT96/00084

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. April 1996 (26.04.96)

(30) Prioritätsdaten:

A 1027/95

16. Juni 1995 (16.06.95)

AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SUCHER & HOLZER BAUPLANUNGS- UND HANDELSGE-SELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Alberstrasse 4, A-8010 Graz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FOIDL, Nikolaus [AT/AT]; St. Peter - Hauptstrasse 35 b, A-8042 Graz (AT).

(74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Kopecky & Schwarz, Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

(57) Abstract

The invention concerns a method of producing fatty acid alkyl esters by transesterification of triglycerides with an alcohol in the presence of a basic catalyst and is characterised by a combination of the following steps: (1) the triglyceride is mixed with the alcohol and catalyst and converted to form two fluid phases, namely, a crude ester phase and a glycerin phase; (2) the two fluid phases are separated; (3) the crude ester phase is divided into two portions (A) and (B); (4) portion (A) is purified, producing substantially pure fatty acid alkyl ester; (5) portion (B) is mixed with more triglyceride for transesterification, more alcohol and more catalyst and converted to form two further fluid phases, namely, a crude ester phase and a glycerin phase; steps (2) - (5) are then repeated.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators und ist gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte, daß (1) das Triglycerid mit dem Alkohol und dem Katalysator gemischt und unter Bildung von zwei flüssigen Phasen, einer Rohesterphase und einer Glycerinphase, umgesetzt wird; (2) die beiden flüssigen Phasen voneinander getrennt werden; (3) die Rohesterphase in zwei Teile (A) und (B) geteilt wird; (4) der Teil (A) der Rohesterphase gereinigt wird, wodurch im wesentlichen reiner Fettsäurealkylester erhalten wird; (5) der Teil (B) mit weiterem, umzuesterndem Triglycerid, weiterem Alkohol und weiterem Katalysator gemischt und unter Bildung von zwei weiteren flüssigen Phasen, einer weiteren Rohesterphase und einer weiteren Glycerinphase, umgesetzt wird; wonach die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	ΙE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo ·
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

<u>Verfahren</u> zur Herstellung von Fettsäurealkylestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators.

Unter Umesterung ist die Umsetzung von Triglyceriden, d.h. pflanzlichen und tierischen Fetten und ölen, mit Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropanol, insbesondere Methanol und Ethanol, zu verstehen, wobei die Monoester der Fettsäuren sowie Glycerin entstehen. Fettsäuremethylester gewinnen als Dieselersatzkraftstoff immer mehr an Bedeutung.

Die Umesterung beginnt mit einem Zweiphasensystem aus Triglycerid und Alkohol, welcher den Katalysator enthält, wobei aber mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und Bildung von Ester eine homogene Phase entsteht, welche durch Bildung und Ausscheidung von Glycerin wiederum zweiphasig wird (Rohesterphase und Glycerinphase).

Aus der AT-B 394 374 ist ein derartiges Verfahren bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird ein Überschuß des eingesetzten Alkohols von 1,10 bis 1,80 Mol je Mol mit Glycerin veresterter Fettsäure eingesetzt. Aus der AT-B 388 743 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Fettsäuregemisches aus Abfallfetten bzw. Ölen und die Verwendung dieses Gemisches als Kraft- bzw. Brennstoff bekannt.

Auch die AT-B 397 966 beschreibt die Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole durch Umesterung von beispielsweise Rapsöl. Gemäß diesem Verfahren wird die Umesterung in Gegenwart eines festen basischen Katalysators bei einem Katalysatorüberschuß von höchstens 1,6 Mol je Mol als Glycerid gebundener Fettsäure durchgeführt.

Aus der AT-B 397 510 ist ein zwei- bzw. mehrstufiges Umesterungsverfahren bekannt.

Als Katalysatoren für die Umesterung werden üblicherweise basische Katalysatoren, z.B. Alkalihydroxide, Metallhydride, -alkoholate, -carbonate oder -acetate, und saure Katalysatoren, z.B. Mineralsäuren, verwendet. Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Natriummethylat, welche in Alkohol gelöst z.B einem Pflanzenöl zugemischt werden. Ein derartiges Verfahren ist aus der AT-B 386 222 bekannt.

Bisherige Umesterungsverfahren, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, benötigen mindestens 2 Umesterungsstufen, um die Ausbeute an Ester auf über 90% zu steigern. Bei einem Alkoholeinsatz von 130-150% der stöchiometrisch notwendigen Menge und eines Baseneinsatzes von 1,2-1,5 Gewichtsprozent des eingesetzten Triglycerids wird in der ersten Umesterungsstufe eine Ausbeute von 80-90% erreicht. Nach Abtrennen der Glycerinphase wird in einer zweiten Umesterungstufe nachverestert, wobei die Ausbeute auf 99-99,3% gesteigert wird. Bei diesem vorbekannten Verfahren wird die gesamte Alkohol/Katalysatormenge im Verhältnis 75:25 auf beide Stufen aufgeteilt, sodaß jeweils ein relativ hoher Überschuß vorliegt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Alkoholund Katalysatormenge weiter herabgesetzt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Katalysatoren, ist gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte, daß

- (1) das Triglycerid mit dem Alkohol und dem (den) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei flüssigen Phasen, einer Rohesterphase und einer Glycerinphase, umgesetzt wird;
- (2) die beiden flüssigen Phasen voneinander getrennt werden;

- (3) die Rohesterphase in zwei Teile (A) und (B) geteilt wird;
- (4) der Teil (A) der Rohesterphase gereinigt wird, wodurch im wesentlichen reiner Fettsäurealkylester erhalten wird;
- (5) der Teil (B) mit weiterem, umzuesterndem Triglycerid, weiterem Alkohol und weiterem(n) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei weiteren flüssigen Phasen, einer weiteren Rohesterphase und einer weiteren Glycerinphase, umgesetzt wird;

wonach die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch ein Gemisch von Katalysatoren eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Rohesterphase im Schritt (3) im Verhältnis zwischen 1:1 und 1:99, insbesondere zwischen 1:3 und 1:99, in Teil (A) und Teil (B) geteilt wird.

Die Reinigung der Rohesterphase wird am besten durch Waschen mit Wasser, insbesondere heißem Wasser, vorgenommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden.

Als Alkohol für die erfindungsgemäße Umesterung eignen sich Methanol oder Ethanol besonders gut.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß es unter Normalbedingungen, also bei Raumtemperatur und Normaldruck, ausgeführt werden kann.

Als Triglyceride können im erfindungsgemäßen Verfahren Fette und öle pflanzlichen und tierischen Ursprungs verwendet werden. Beispielhaft werden genannt: Maiskeimöl, Baumwollsamenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Erdnußöl, Kokos- und andere Palmöle, Leinsaatöl, Talgbaumöl, Rhizinusöl, Fischöl, Waltran, Talg,

Schweienfett, öle von Meeres- und Landtieren, öle von Bakterien, Algen sowie pflanzliche Lipide.

Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere Verringerung des Alkohol- und Katalysatorbedarfes gestattet, wobei der Umsetzungsgrad über 99% beträgt.

Durch die Kreislaufführung des Teils (B) der Rohesterphase wird der in dieser Phase enthaltene Alkohol- und Katalysatoranteil rückgeführt, sodaß durch diese Anreicherung der Bedarf an weiterem Alkohol und Katalysator gesenkt werden kann. Dies hat den Vorteil, daß beim Anfahren des erfindungsgemäßen Verfahrens die Gesamtalkoholmenge auf etwa 125% der stöchiometrisch notwendigen Menge gesenkt werden kann. Die Katalysatormenge kann auf 1,1% der Triglyceridmenge gesenkt werden.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die erforderliche Alkoholmenge sogar so weit gesenkt werden kann, daß keine Alkoholrückgewinnung aus der Rohesterphase notwendig ist.

Die erfindungsgemäße Verfahrensführung kann auf dynamische Regelung bzw. auf Mengenmessungen in jeder Phase, sowie auf Füllvolumensmessung verzichten. Bei kontinuierlicher Fahrweise werden die vier Verfahrensparameter, d.h. Zuführung von Triglycerid, Alkohol/Katalysator-Gemisch und Teil (B) der Rohesterphase, sowie Austrag von Teil (A) der Rohesterphase, fix eingestellt, sodaß das erfindungsgemäße Verfahren ohne weitere Überwachung laufen kann.

Die Optimierung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann einfach über die Einstellung des Verhältnisses von Teil (A) zu Teil (B) der Rohesterphase vorgenommen werden. Der Bedarf an Regel- und Meßtechnik wird praktisch auf Null reduziert.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend in einer bevorzugten Ausführungsform noch näher beschrieben, wobei im Beispiel A die

Herstellung der Startcharge gemäß der bekannten zweistufigen Umesterung beschrieben wird und im Beispiel B das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben wird.

Beispiel A

Ein mit einer Rühreinrichtung ausgestatteter Umesterungsreaktor wurde mit 1.000 kg pflanzliches Öl (filtriert; Feuchtigkeits-gehalt: < 0,1 Gew.-%) beschickt. Anschließend wurde unter Rühren eine Mischung von 120 kg Methanol und 10,5 kg KOH zugegeben und nach Ende der Zugabe noch 30 Minuten gerührt.

Danach wurde das Reaktionsgemisch in einen Absetzbehälter gepumpt, um die Phasen ausbilden zu lassen. Nach Ausbildung der Phasen wurde die Glycerinphase abgetrennt und die verbleibende Phase, welche ein Gemisch von öl und Ester war, in den Reaktor zurückgepumpt, wo sie noch einmal mit einer Mischung von 40 kg Methanol und 3,5 kg KOH zur Umsetzung gebracht wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch neuerlich in den Absetzbehälter gepumpt und die Phasen ausbilden gelassen. Die Esterphase wurde nach Abtrennen der Glycerinphase mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen und wies einen Estergehalt von 99,4 Gew.-% auf.

Beispiel B

ş ·

}

Es wurde eine erste Mischung aus Methanol und KOH bereitet, mit Ester, der im Beispiel A erhalten wurde, im Gewichtsverhältnis 1: 9 (Methanol/KOH + Triglycerid: Ester) vermischt und dem Umesterungsreaktor zugeführt. Die Umesterung wurde bei Umgebungstemperatur in einer Zeit von etwa 25 Minuten vorgenommen.

WO 97/00234 PCT/AT96/00084

Nach der Umesterung wurde das gebildete Phasengemisch dem Reaktor entnommen und in einer Zentrifuge in Glycerinphase und Esterphase getrennt.

10 Gew.-% der erhaltenen Esterphase wurden als Teil (A) in einen Behälter gegeben, und nach einer Ruhezeit von etwa 2,5 Stunden wurde der dekantierte Übrestand mit heißem Wasser gewaschen, um Katalysator-, Methanol-, Seifen- Glycerinreste zu entfernen. Die sich noch durch Schwerkraft abgetrennte Glycerinphase wurde unten abgezogen. Danach wurde das Waschwasser durch Zentrifugieren abgetrennt. Der erhaltene Ester war gebrauchsfertig und brauchte nicht weiter gereinigt zu werden.

Die verbleibenden 90% der erhaltenen Esterphase wurden als Teil (B) für eine nächste Umesterung verwendet und mit einer zweiten Mischung aus Methanol und KOH im Gewichtsverhältnis 1:9 (Methanol/KOH + Triglycerid: Ester) vermischt und dem Umesterungsreaktor zugeführt. Die weitere Vorgangsweise war wie oben bereits beschrieben.

Gemäß der oben beschriebenen Ausführungsform wurden somit jeweils 10 Gew.-% der erhaltenen Esterphase aus dem Verfahren ausgeschleust und 90 Gew.-% der erhaltenen Esterphase für die nächste Umesterung rückgeführt. Gleich gute Ergebnisse können erhalten werden, wenn zwischen 1 und 25 Gew.-% Esterphase rückgeführt werden, wenn zwischen 99 und 75 Gew.-% Esterphase rückgeführt werden.

Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Katalysatoren, gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte, daß
 - (1) das Triglycerid mit dem Alkohol und dem (den) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei flüssigen Phasen, einer Rohesterphase und einer Glycerinphase, umgesetzt wird;
 - (2) die beiden flüssigen Phasen voneinander getrennt werden;
 - (3) die Rohesterphase in zwei Teile (A) und (B) geteilt wird;
 - (4) der Teil (A) der Rohesterphase gereinigt wird, wodurch im wesentlichen reiner Fettsäurealkylester erhalten wird;
 - (5) der Teil (B) mit weiterem, umzuesterndem Triglycerid, weiterem Alkohol und weiterem(n) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei weiteren flüssigen Phasen, einer weiteren Rohesterphase und einer weiteren Glycerinphase, umgesetzt wird;

wonach die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohesterphase im Schritt (3) im Verhältnis zwischen 1:1 und 1:99 in Teil (A) und Teil (B) geteilt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilung im Verhältnis zwischen 1:3 und 1:99 in Teil (A) und Teil (B) erfolgt.

WO 97/00234 PCT/AT96/00084

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung der Rohesterphase durch Waschen mit Wasser vorgenommen wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol für die Umesterung Methanol oder Ethanol eingesetzt werden.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator oder ein Gemisch von Katalysatoren eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/AT 96/00084

A CLASS	IEICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER C07C67/48 C07C67/02 C07C69/	52 C11C3/04	•
A	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IDC	
	S SEARCHED	incadon and if C	
	ocumentation searched (classification system followed by classifica-	tion symbols)	
IPC 6	C07C C11C		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Α	AT,B,388 743 (M. MITTELBACH) 25	August	1
	1989		
	cited in the application see the whole document		
Α	W0,A,93 09212 (WIMMER) 13 May 19	93	1
	see the whole document		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	stegories of cited documents:	"T" later document published after the inte	
	nent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict wi cited to understand the principle or the	
"E" earlier	document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	claimed invention
filing "L" docum	date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
which	is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	
	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or ments, such combination being obvio	ore other such docu-
P docum	ent published prior to the international filing date but	in the art.	
	han the priority date claimed	"&" document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	aren report
1	.8 July 1996	16.08.1996	
		Authorized officer	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	•
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Coots C	
1	Fax: (+31-70) 340-3016	Goetz, G	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte mal Application No
PCT/AT 96/00084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent f memb		Publication date
AT-B-388743	25-08-89	AT-A- DE-A- FR-A-	386222 3727981 2603296	25-07-88 03-03-88 04-03-88
WO-A-9309212	13-05-93	AT-B- AU-B- CA-A- CZ-A- EP-A- HU-A,B US-A-	397510 2880992 2122713 9401116 0658183 66403 5434279	25-04-94 07-06-93 13-05-93 15-02-95 21-06-95 28-11-94 18-07-95

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/AT 96/00084

A. KLASS IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C07C67/48 C07C67/02 C07C69/5	2 C11C3/04	•
Nach der In	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb C07C C11C	ole)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	oe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
А	AT,B,388 743 (M. MITTELBACH) 25.A 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	ugust	1
Α	WO,A,93 09212 (WIMMER) 13.Mai 199 siehe das ganze Dokument	93	1
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere A* Veröff aber r *E* älteres Anme *L* Veröff schein ander soll o ausge *O* Veröff eine E *P* Veröff dem b	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategone in diese Verbindung für einen Fachmanr "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb Absendedatum des internationalen Re	nt worden ist und mit der ur zumVerständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung ichung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist en Patentfamilie ist
1	.8.Juli 1996	16.08.1996	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Goetz, G	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte: nales Aktenzeichen
PCT/AT 96/00084

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
AT-B-388743	25-08-89	AT-A- DE-A- FR-A-	386222 3727981 2603296	25-07-88 03-03-88 04-03-88
WO-A-9309212	13-05-93	AT-B- AU-B- CA-A- CZ-A- EP-A-	397510 2880992 2122713 9401116 0658183	25-04-94 07-06-93 13-05-93 15-02-95 21-06-95
= ;	•	HU-A,B US-A-	66403 5434279	28-11-94 18-07-95

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)